

文章编号: 0253-2409 (2009) 03-0335-04

制备因素对 Ni/C 催化剂上乙醇气相羰基化反应性能的影响

章 青¹, 王会芳¹, 孙果宋², 黄科林², 方维平¹, 杨意泉¹

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 广西化工研究院, 广西 南宁 530001)

摘 要: 采用等体积浸渍法制备负载型 Ni/C 催化剂, 考察了制备因素对乙醇直接气相羰基化反应的影响。实验结果表明, 催化剂最佳制备因素为, Ni 的质量分数为 5%, 活性炭采用水洗预处理, 控制浸渍液的 pH 值为 8.0~9.0, 焙烧温度为 450℃, H₂ 还原温度为 400℃。采用上述参数制备的 Ni/C 催化剂, 其乙醇转化率和丙酸选择性分别为 96.14% 和 95.71%。利用 N₂ 物理吸附法研究载体预处理对催化剂比表面积、孔容及孔径的影响和 X 射线衍射法 (XRD) 研究了活性组分在惰性气氛中焙烧时的分散状况。

关键词: 镍; 活性炭; 制备因素; 乙醇; 羰基化; 丙酸

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

Effects of preparation conditions on
the catalytic performance of Ni/C for vapor phase carbonylation of ethanolZHANG Qing¹, WANG Hui-fang¹, SUN Guo-song², HUANG Ke-lin², FANG Wei-ping¹, YANG Yi-quan¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning 530001, China)

Abstract: The catalyst nickel supported on active carbon (Ni/C) was prepared by isometric wetness impregnation method and characterized by BET and XRD measurement. The effects of preparation conditions on the performance of the Ni/C catalyst for vapor phase carbonylation of ethanol were investigated. The results showed that the catalytic performance of Ni/C is strongly influenced by the preparation conditions; the optimum preparation conditions are: Ni loading of 5%, pretreatment of active carbon with water, pH value of impregnation solution within the range from 8.0 to 9.0, calcination temperature of 450℃, and H₂ reduction temperature of 400℃. Over the catalyst prepared under the optimum conditions, the conversion of ethanol and the selectivity to propionic acid reach 96.14% and 95.71%, respectively.

Key words: nickel; active carbon; preparation condition; ethanol; carbonylation; propionic acid

丙酸是一种重要的化工原料, 可广泛应用于合成树脂、粮食保存、食品、香料和农药等工农业生产方面。目前, 中国市场丙酸需求主要依赖于进口。利用乙醇羰基化合成丙酸是一条可行的路线。贵金属铑是公认的乙醇均相羰基化反应的最为有效的催化剂^[1,2], 但其价格昂贵、与产物分离困难和对设备要求高等缺点使其应用受到限制。彭峰^[3,4]曾致力于乙醇气相羰基化的研究, 并制备了较高活性的非贵金属镍系催化剂。许多文献^[5~10]已报道了反应条件对乙醇羰基化反应活性的影响、动力学反应机理及催化剂的失活等问题, 而对催化剂的制备因素影响羰基化反应活性的报道较少。

本研究以镍为活性组分, 活性炭为载体, 利用等体积浸渍法制备一系列催化剂, 考察金属含量、载体预处理方式、浸渍液酸度、干燥方式、焙烧温度及还

原温度等因素对羰基化反应活性和产物选择性的影响, 为制备高活性的乙醇羰基化催化剂提供依据。

1 实验部分

1.1 活性炭的预处理 采用水洗和酸洗方法对椰壳活性炭原料 (广西椰宝活性炭厂生产, 20 目 ~ 30 目) 进行处理。水洗: 将新鲜活性炭 (记为 C₀) 50 g, 加 250 mL 水, 在三口烧瓶中, 100℃ 回流 3 h, 过滤, 100℃ 干燥 12 h, 得水洗活性炭, 记为 C₁; 酸洗: 采用 0.5 mol/L 硝酸对活性炭进行处理, 方法同水洗, 得到酸洗活性炭, 记为 C₂。

1.2 催化剂制备 采用等体积浸渍的方法制备催化剂, 用不同浓度 Ni(CH₃COO)₂·4H₂O 溶液浸渍预处理后的椰壳活性炭 24 h, 70℃ 油浴中边搅拌边干燥 6 h, 100℃ 干燥 12 h 制得 Ni/C 催化剂前体。

收稿日期: 2008-08-21; 修回日期: 2008-11-30。

基金项目: 院校重点合作项目 (0042-K81009)。

联系作者: 杨意泉, Tel: 0592-2186368; Fax: 0592-2186291, E-mail: yyiquan@xmu.edu.cn。

作者简介: 章青 (1979-), 男, 安徽无为, 博士研究生, 工业催化专业。

1.3 催化剂活性评价 活性评价在采用固定床连续流动微型反应器常压下进行,反应管内径 22 mm,长 50 cm。催化剂装量为 4.0 g,反应前在 N_2 气氛下焙烧处理 2 h, H_2 气氛还原 4 h 降至反应温度,乙醇(99.9%)和碘乙烷(99.9%)混合液用微量双柱塞进液泵输入到气化炉,与 CO 充分混合后进入反应器反应 4 h,冷凝收集液相产物并分析。反应条件: $n(CO):n(EtOH):n(EtI)=20:10:1$,温度 270 °C,压力 0.1 MPa,空速 $1\,800\ h^{-1}$ 。液相产物采用 GC-950 型气相色谱仪程序升温分析,HP-Plot/Q 毛细管色谱柱,柱长 30 m,管径 0.53 mm,氢火焰检测器检测。实验选择原料中乙醇转化率、产物丙酸选择性和丙酸乙酯选择性对催化剂活性进行评价。

1.4 催化剂表征 催化剂的比表面积和孔径分布采用美国 Micromeritics 公司 TRISTAR 3000 型比表面积测定仪测定,以液氮为吸附质,通过标准 BET 方程计算其比表面积和 Barret-Johner-Halenda (BJH)法计算孔径分布。利用荷兰 Phillips 公司生产的 X'Pert PRO X 射线衍射仪 (XRD) 表征未处理和焙烧处理的催化剂相结构,激发源为 CuK_{α} ,工作电流 30 mA,工作电压 40 kV, $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 测试,扫描步长 0.016° ,每步时间 12 s。

2 结果与讨论

2.1 镍含量对羰基化反应活性的影响 所评价催化剂均以 C_1 为载体,浸渍液 pH 控制在 8.0 左右,焙烧温度为 450 °C 和 H_2 还原温度为 400 °C。不同 Ni 的质量分数对乙醇羰基化反应活性的影响见图 1。从图 1 可以看出,随着 Ni 质量分数的增加,乙醇转化率和丙酸选择性明显增加。当 Ni 质量分数为 5% 时,乙醇转化率和产物丙酸选择性分别达到 96.14% 和 95.71%,羰基化反应活性达到最高。当 Ni 的质量分数在 5%~10%,随着 Ni 质量分数的增加,乙醇转化率和丙酸选择性均逐渐降低;同时,副产物丙酸乙酯的选择性有增长的趋势。这表明 Ni 的质量分数低时,表面 Ni 活性中心浓度低,活性炭裸露面积较大,乙醇易脱水成乙醚,不利于乙醇与

CO 发生羰基化反应^[11];当 Ni 的质量分数超过 5% 时,催化剂表面镍浓度过大,金属晶粒在载体表面易发生堆积效应,且分散不均匀,导致乙醇转化率降低,不利于丙酸的生成。因此, Ni 的最佳质量分数为 5%。

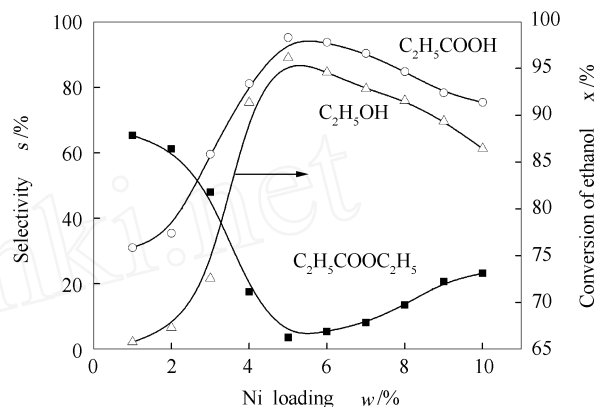


图 1 镍负载量对乙醇羰基化反应活性的影响

Figure 1 Effect of various nickel loadings on catalytic performance of Ni/ C_1 catalyst

2.2 载体预处理对羰基化反应活性的影响 实验将经水洗和酸洗后活性炭制得催化剂的结构特性进行了对比,结果见表 1。从表 1 可以看出,对活性炭进行预处理后,催化剂的比表面积和孔容均增加。与 Ni/C_0 相比, Ni/C_1 比表面积增加了 29.2%,孔容增加了 20.8%,平均孔径变化不大; Ni/C_2 比表面积增加了 10.4%,孔容增加了 16.7%,平均孔径增加了 8.5%。这是由于活性炭微孔里吸附的杂质经水洗处理后被冲掉,促使孔道畅通,提高了活性炭的有效比表面积和孔容,有利于 Ni 的吸附和分散^[12];而活性炭经过低浓度的硝酸处理后,表面有机质(油)和微量的碱性可溶性盐被去掉,比表面积相应增加,其孔分布由微孔向大中孔方向移动, $>50\ nm$ 的大孔明显增多,有利于活性组分的吸附,但其表面残留的少量酸促进了乙醇和丙酸之间的酯化反应,使得乙醇转化率有所提高,并消耗了部分已生成的丙酸,对提高丙酸得率不利。

表 1 活性炭预处理后 Ni/C 催化剂的结构特性

Table 1 Structural properties of Ni/C catalysts after support pretreatment

Catalyst	BET surface area	Pore volume	Average pore diameter d/nm	Pore distribution / %		
	$A/m^2 \cdot g^{-1}$	$v/cm^3 \cdot g^{-1}$		$<2\ nm$	$2\sim 50\ nm$	$>50\ nm$
Ni/C_0	615.4	0.24	1.99	65.18	31.04	3.78
Ni/C_1	795.3	0.29	2.03	61.64	34.55	3.81
Ni/C_2	679.4	0.28	2.16	56.85	35.03	8.12

图 2 为活性炭预处理方式对乙醇羰基化反应性能的影响。从图 2 可以看出,对乙醇转化率的大小顺序为: $\text{Ni}/\text{C}_2 > \text{Ni}/\text{C}_1 > \text{Ni}/\text{C}_0$; 而对于丙酸选择性的大小顺序为: $\text{Ni}/\text{C}_1 > \text{Ni}/\text{C}_2 > \text{Ni}/\text{C}_0$ 。综合考虑,用水洗预处理活性炭所制备催化剂的效果最好,其乙醇转化率为 96.14%,丙酸选择性为 95.71%。因此,对活性炭进行水洗处理可获得较好的效果。

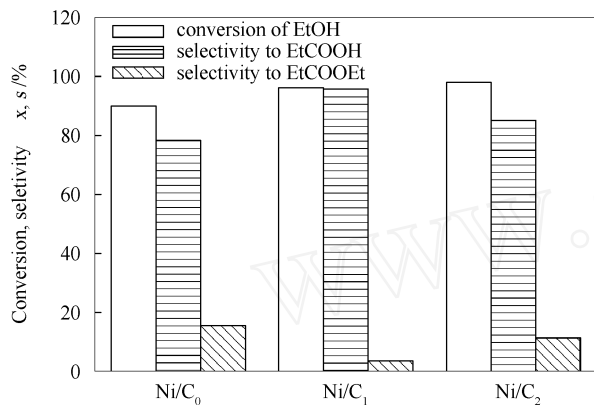


图 2 活性炭预处理方式对羰基化反应性能的影响

Figure 2 Effect of pretreatment of active carbon on catalytic performance of Ni catalyst for ethanol carbonylation

2.3 浸渍液的酸度对羰基化反应活性的影响 所评价催化剂均以 C_1 为载体, Ni 的质量分数为 5%, 焙烧温度为 450 和 H_2 还原温度为 400。图 3 考察了浸渍液 pH 值对羰基化反应活性的影响。

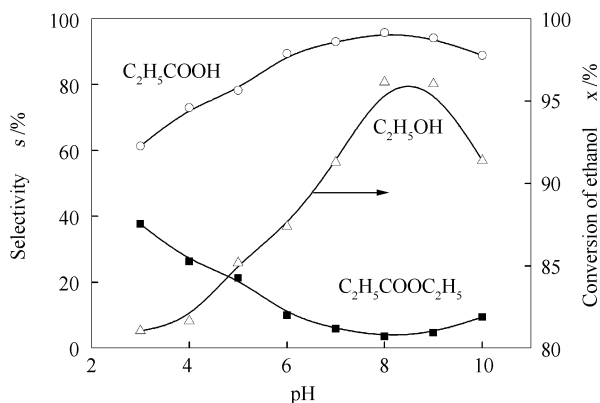


图 3 浸渍液 pH 值对 Ni/C_1 催化剂乙醇羰基化反应活性的影响

Figure 3 Effect of the pH value of impregnation solution on catalytic performance of Ni/C_1 catalyst

从图 3 可以看出,在考察 pH 范围 (3.0 ~ 10.0) 内,随着 pH 值的增大,乙醇转化率和丙酸选择性明显提高,而丙酸乙酯选择性则下降;当浸渍液 pH 值控制在 8.0 ~ 9.0 时,羰基化反应显示最高活性,乙醇转化率达到 96.14%,丙酸选择性达到 95.71%,而

副产物丙酸乙酯的选择性仅为 3.56%;当 pH 值大于 9.0 时,乙醇转化率和丙酸选择性开始下降,而丙酸乙酯的选择性逐渐升高。这是由于在浸渍液 pH 值较小时,活性炭表面带正电荷,对正离子 Ni^{2+} 有排斥作用,使得 Ni^{2+} 在其表面的吸附较难,表面活性组分数量减少,从而降低催化剂的活性,不利于丙酸的生成。当浸渍液 pH 值较大时,活性炭表面带负电荷,对正离子有吸引作用,活性组分与活性炭之间相互作用增强,有利于 Ni^{2+} 在其表面吸附和分散,但能导致过多金属离子在其表面堆积,降低催化剂的金属分散度,进而降低了羰基化反应的活性^[13]。

2.4 焙烧温度和还原温度对羰基化反应活性的影响 实验是将制备好的催化剂置于不锈钢反应管中,通入 N_2 气,流量为 40 mL/min,以 10 /min 的升温速率分别加热到 350、450、550,恒温焙烧 2 h,以考察焙烧温度对催化活性的影响;在 H_2 气氛流量为 40 mL/min 下,以 10 /min 的升温速率分别加热到 350、400 和 450 下还原 4 h,以考察还原条件对催化活性的影响。图 4 是 Ni/C_1 催化剂在不同的焙烧温度处理后的 XRD 谱图。

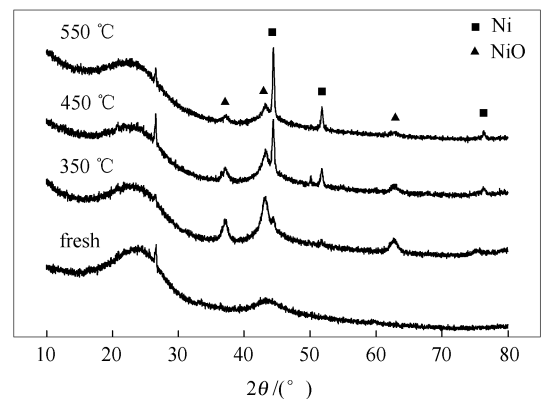


图 4 不同焙烧温度处理的 Ni/C_1 催化剂 XRD 谱图

Figure 4 XRD patterns of Ni/C_1 catalysts treated at different calcination temperatures

从图 4 可知,在 20° ~ 30° 和 40° ~ 47° 各有一个很宽的弥散峰,这是非晶态载体活性炭的衍射峰。从未经焙烧处理的新鲜催化剂 XRD 谱图中,没有看到金属 Ni 和 NiO 的衍射峰。催化剂经 350 焙烧 2 h 后,在 37.2°、43.1° 和 62.5° 可以明显看到强的 NiO 衍射的特征峰;在 44.3°、51.8° 和 76.4° 可以看到弱的单质 Ni 衍射特征峰;随着焙烧温度的升高 (450 和 550),NiO 衍射峰强度明显减弱,金属 Ni 的衍射峰强度增大。这表明催化剂在惰性气氛中高温焙烧时,活性炭能够促进 NiO 还原为金属

Ni,且焙烧温度越高,Ni晶粒越易烧结长大。

表 2 为不同焙烧温度和还原温度处理的 Ni/C₁ 催化剂对羰基化反应活性的影响。

表 2 焙烧温度和还原温度对 Ni/C₁ 催化乙醇羰基化反应性能的影响

Table 2 Effects of calcination temperature and reduction temperature on catalytic performance of Ni/C₁ catalyst for ethanol carbonylation

Calcination temp. t/	Reduction temp. t/	Ethanol conv. x/%	Selectivity s/%	
			EtCOOEt	EtCOOH
-	-	64.13	72.58	20.03
350	350	86.39	6.27	83.25
350	400	88.60	4.61	89.47
350	450	87.91	6.33	86.84
450	350	93.72	7.19	89.53
450	400	96.14	3.56	95.71
450	450	95.89	5.13	92.50
550	350	90.08	5.92	87.59
550	400	91.62	5.78	90.33
550	450	92.17	8.12	86.94

从表 2 可以看出,未经焙烧处理和还原的催化剂活性较低,产物丙酸的选择性只有 20.03%,而丙

酸乙酯的选择性为 72.58%;经高温焙烧和还原活化后催化剂活性显著提高。随着焙烧温度的逐渐升高,相应乙醇转化率和丙酸选择性均逐渐增大,丙酸乙酯的选择性则降低。经 450 °C 焙烧和 400 °C H₂ 还原催化剂的羰基化反应活性最高,乙醇转化率达到 96.14%,丙酸的选择性达 95.71%。这说明通过焙烧处理和适度还原可使催化剂表面 Ni⁰ 活性中心数量增多,进而提高整个羰基化反应活性。因此,催化剂最佳焙烧温度和还原温度分别为 450 °C 和 400 °C。

3 结 语

采用等体积浸渍法制备的 Ni/C 催化剂对乙醇羰基化反应具有较高活性,其催化性能受制备因素影响显著。活性组分 Ni 最佳质量分数为 5%;对活性炭进行水洗预处理可以疏通孔道,提高有效比表面积和孔容;调节浸渍液的 pH 值为 8.0~9.0,可以增强活性组分与活性炭之间的相互作用,有利于镍的吸附和分散;对催化剂进行适度的焙烧和还原处理,可以增加催化剂表面 Ni⁰ 活性中心数量,进而提高羰基化活性,最佳焙烧温度和还原温度分别为 450 °C 和 400 °C。

参考文献:

- [1] DEKLEVA TW, FORSTER D. The rhodium-catalyzed carbonylation of linear primary alcohols[J]. J Am Chem Soc, 1985, **107**(12): 3565-3568
- [2] 张书筌,方延铨,赵维君,李晓飞. 乙醇羰基化反应负载型催化剂的研究[J]. 燃料化学学报, 1989, **17**(4): 316-321.
(ZHANG Shu-ji, FANG Yan-quan, ZHAO Wei-jun, LI Xiao-fei. Study on supported catalysts for carbonylation of ethanol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1989, **17**(4): 316-321.)
- [3] 彭峰,冯景贤,黄仲涛. 载体对醇气相羰基化镍催化剂的影响[J]. 燃料化学学报, 1997, **25**(5): 474-476.
(PENG Feng, FENG Jing-xian, HUANG Zhong-tao. Effect of supports on nickel catalyst for alcohol vapor phase carbonylation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1997, **25**(5): 474-476.)
- [4] 彭峰,黄仲涛. Ni-Zn/C 催化剂上乙醇气相羰基化[J]. 催化学报, 1996, **17**(3): 197-201.
(PENG Feng, HUANG Zhong-tao. Gas phase carbonylation of ethanol on Ni-Zn/C catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1996, **17**(3): 197-201.)
- [5] 邓祥贵,李兆基,吴棱. 双金属 Ni-Cu 催化剂用于催化乙醇羰基化合成丙酸和丙酸乙酯[J]. 催化学报, 1991, **12**(6): 439-442.
(DENG Xiang-gui, LI Zhao-ji, WU Ling. Carbonylation of ethanol to propionic acid and ethyl propionate on supported bimetallic Ni-Cu catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1991, **12**(6): 439-442.)
- [6] 冯景贤,王大为,黄仲涛. Ni-Pb/C 催化剂用于乙醇羰基化反应失活机理的研究[J]. 分子催化, 1998, **12**(3): 15-18.
(FENG Jing-xian, WANG Da-wei, HUANG Zhong-tao. Study on the deactivation mechanism of ethanol carbonylation over Ni-Pb/C catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis(China), 1998, **12**(3): 15-18.)
- [7] 关新新,赵维君. 负载型乙醇羰基化催化剂的制备及活性研究[J]. 工业催化, 1999, **7**(3): 23-25.
(GUAN Xin-xin, ZHAO Wei-jun. Preparation and activity of supported Ni-Cu catalysts for carbonylation of ethanol[J]. Industrial Catalysis, 1999, **7**(3): 23-25.)
- [8] SHARMA M, KUMAR IN, DAS P, CHUTIA P, DUTTA D K. Catalytic activity of dicarbonylrhodium complexes of aminobenzoic acid ligands on carbonylation of alcohol[J]. J Mol Catal A, 2002, **188**(1/2): 25-35.
- [9] SOUMA Y, TSUMORI IN, WILLNER H, XU Q, MORI H, MORISAKI Y. Carbonylation of hydrocarbons and alcohols by cationic metal carbonyl catalysts[J]. J Mol Catal A, 2002, **189**(1): 67-77.
- [10] SARKAR B R, CHAUDHARI R V. Carbonylation of alkynes, alkenes and alcohols using metal complex catalysts[J]. Catal Surv Asia, 2005, **9**(3): 193-205
- [11] 王定珠,杨彩虹,卢学栋,韩怡卓,李文彬. Ni/活性炭催化剂制备因素对气相乙醇羰基化的影响[J]. 天然气化工, 1996, **21**(2): 15-19.
(WANG Ding-zhu, YANG Cai-hong, LU Xue-dong, HAN Yi-zhuo, LI Wen-bin. Effects of preparation factors on the performance of Ni/AC catalysts for vapor phase carbonylation of methanol[J]. Natural Gas Chemical Industry, 1996, **21**(2): 15-19.)
- [12] DOMINGO-GARCIA M, FERNÁNDEZ-MORÁLES I, LÓPEZ-GARZÓN F J. Activated carbons as supports for nickel catalysts[J]. Appl Catal A, 1994, **112**(1): 75-85.
- [13] BOUWENS SM, BARTHE-ZAHN R N, DE BEER V H J, PRINS R. The role of Ni in sulfided carbon-supported Ni-Mo hydrodesulfurization catalysts[J]. J Catal, 1991, **131**(2): 326-334.